(11)Publication number:

05-258996

(43) Date of publication of application: 08.10.1993

(51)Int.CI.

H01G 9/00 C01B 31/08 C01B 31/12

(21)Application number: 04-050849

(71)Applicant: MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing:

09.03.1992

(72)Inventor: OKUYAMA KOHEI

TAKEDA YOSHITAKA INAMURA MASAAKI

(54) ELECTRODE OF ELECTRICAL DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain electrodes which make an electric double-layer capacitor of large capacitance/volume by increasing the surface area of activated carbon rather than by changing the degree of activation.

CONSTITUTION: Pitch material is spun into fiber through a melt spinning method, and fiber is thermally treated into carbon fiber. Carbon fiber is activated with alkaline metal hydroxide water solution, deashed with water or acid, and ground into powder whose maximum diameter is less than 0.2mm, and carbon power is molded into the electrode of an electric double-layer capacitor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of

23,10,2001

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

特開平5-258996

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

技術表示箇所

H 0 1 G 9/00

301

Z

7924-5E

C 0 1 B 31/08

31/12

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

菱化成株式会社給合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(21)出願番号 特願平4-50849 (71)出願人 000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 (72)発明者 奥山 公平 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内 (72)発明者 竹田 由孝 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内 (72)発明者 稲村 正昭 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサー用電極

(57)【要約】

【目的】 賦活度を変える以外の方法で活性炭の高表面 積化を図り体積当たりのキャパシタ静電容量が大きい電 極を得るところにある。

【構成】 ビッチを原料として溶融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維をアルカリ金属水酸化物の水溶液で賦活し、水または酸類を使って脱灰した後、粉砕して最大0.2mm以下の実質的な粉とし、該粉を成形して得ることを特徴とする電気二重層コンデンサー用電極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピッチを原料として溶融紡糸し、熱処理 して得た炭素質繊維をアルカリ金属水酸化物の水溶液で 賦活し、水または酸類を使って脱灰した後、粉砕して実 質的に最大0.2mm以下の粉とし、該粉を成形して得 ることを特徴とする電気二重層コンデンサー用電極。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、電気二重層コンデンサ ー用電極に係わるものである。電気二重層コンデンサー 10 は、電気二重層キャパシターとも呼ばれ、近年、バック アップ電源、補助電源等として注目を浴びている。特 に、活性炭素繊維や活性炭を分極性電極とした電気二重 層キャパシターは、性能が優れるため、エレクトロニク ス分野の発展と共に、需要も急成長している、と言われ ている。また、最近では、従来のメモリーバックアップ 電源等の小型品に加え、モーター等の補助電源に使われ る様な大容量の製品の開発も行われている。

[0002]

【従来の技術】電気二重層キャパシターの原理は古くか 20 ら知られていたが、実用的に使われ始めたのは、比較的 最近である。とれは、分極性電極に高比表面積を持つ活 性炭を使用し始めたことと関係すると考えられる。電気 二重層キャパシターの静電容量は、電気二重層が形成さ れる分極性電極の表面積、単位面積当たりの電気二重層 容量や電極の抵抗等によって、主に支配される。実用面 では、単位体積当たりの静電容量を高くしてキャパシタ 一体積を小さくするために、電極自体の密度を大きくす ることも重要である。

【0003】すなわち、電気二重層キャパシターの開発 の主なポイントは、電極に使う活性炭の性能と電極の製 造方法にある。しかしながら、一般には、活性炭の性能 向上を目的に髙表面積化のための賦活を進めると、細孔 の増加で活性炭の密度が小さくなり、単位体積当たりの 静電容量が逆に小さくなる。又、静電容量を支配する活 性炭性能も十分には解明されていないため、特に、大容 量キャパシターに実用的に用い得る活性炭は、まだ無い と言っても過言ではない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】大容量キャパシターに 40 使用する活性炭を作るには、既存の方法で、賦活を過度 に進めて高比表面積にしても、密度が低下するため、単 位体積当たりの静電容量が低下して難しい。そこで、本 発明の目的は、賦活度を変える以外の方法で活性炭の高 表面積化を図り体積当たりのキャパシタ静電容量が大き い電極を得るところにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、大容量電 気二重層キャパシターの静電容量と分極性電極に使う活 活して高比表面積の活性炭で電極を作ると、静電容量を 大幅に向上させることができることを見出し、本発明を 完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の要旨は、ピッチを原料 として溶融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維をアルカ リ金属水酸化物の水溶液で賦活し、水または酸類を使っ て脱灰した後、粉砕して実質的に最大0.2mm以下の 粉とし、該粉を成形して得ることを特徴とする電気二重 層コンデンサー用電極に存する。本発明において、ビッ チを原料に溶融紡糸し、熱処理して得た炭素質繊維を使 用するのは、繊維状物質を賦活すると繊維直径が小さい ために、KOH、NaOH等のアルカリ金属水酸化物の 水溶液で賦活した際に、賦活が繊維中心部まで行われや すいためである。

【0007】炭素質繊維は、光学的異方性相を50%以 上含むピッチを原料に溶融紡糸し、熱処理して得た炭素 質繊維が好ましい。光学的異方性相の小さいピッチを原 料に溶融紡糸して得た炭素質繊維を賦活した場合は、そ の細孔分布が適切でないためか、静電容量が小さくなる 場合がある。賦活の条件は、用いる炭素繊維の直径等に より異なるため、一概には言えないが例えばKOHを用 いた場合には温度400~800℃好ましくは550~ 800℃である。賦活剤の使用量は重量比で2~5倍量 が好ましい。また、炭素質繊維の平均直径は、光学顕微 鏡により繊維20本の直径を測定した時の算術平均値で あるが、特に10μm以上200μm以下、より好まし くは50μm以下、最も好ましくは30μm以下がよ い。この範囲が好ましい理由は、10μm以下では賦活 反応が過度になるためと推測され、一方、直径が大きい と、賦活が繊維全般にわたって均質には起こっていない ためと考えられる。

【0008】比表面積は、窒素の液体窒素温度における 吸着量から算出しているが、電極密度が小さくならない 限り、大きい方が好ましい。即ち、3000m゚/g以上 の比表面積があると、より大きい静電容量が得られる。 賦活したものを脱灰するのは、アルカリ金属水酸化物の 反応後の生成物が活性炭中にあると、異物になり好まし くないためである。さらに、賦活物を脱灰後、粉砕して 用いるのは、電極成形の際に0.2mmを超えると繊維 の形状が残っていて高密度化しにくいためか、成形体の 密度が大きくならず、体積当たりのキャパシタ静電容量 が大きくならないためである。

【0009】炭素質物質を成形する方法は、通常知られ ている方法を適用することが、可能である。すなわち、 ポリ四フッ化エチレンなどパインダーとして知られてい る物質を1~数%加えて良く混合した後、金型に入れ、 加圧成形したり、必要に応じては加圧成形時に熱を加え ることも可能である。高温下で成形する時は、1000℃以 下の温度にするのが好ましい。1000℃を越えると、炭素 性炭性能の関係を基礎的に調べた結果、特定の物質を賦 50 質物質が収縮し、細孔が閉塞して、比表面積が低下し、

3

静電容量が低下することが多いからである。但し、比表面積が低下する温度は、賦活条件をはじめとする製造条件によって多少異なるので、一概には決まらない。

【0010】また、電極成形時に、導電性カーボンブラックその他の導電性物質を添加し、電極の抵抗を低下させても良い。これは、分極性電極の内部抵抗を低減させて電極の体積を有効に使用するためである。

[0011]

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、従来より大きい静電容量をもつ電気二重層キャパシターを提供 10 することができる。その結果、用途を、モーターの補助電源等の大きい放電電流が求められる分野にまで拡大することができ、工業的利用上の価値は、非常に大きい。【0012】

【実施例】以下に、実施例を示し、更に本発明を詳細に 説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、▼記実 施例により限定されるものではない。

実施例 1

光学的異方性相約90%のピッチを常法により、紡糸し た後、熱処理して得た直径12 µmの炭素質繊維10 g を10~20mmの長さに切断した後、50gの水酸化 カリウムが溶けた水溶液に浸漬した。その後、繊維を乾 燥機内、1·15℃で乾燥した後、ラボスケールのロータ リーキルンに入れて窒素雰囲気下、650℃に昇温し、 1時間保持した後、室温に冷却した。水洗を5回実施し た後、乾燥機に入れて115℃で乾燥した。得られた炭 素質物質を200μm以下に粉砕した。得られた粉体の 比表面積は、カルロエルバ社製の窒素吸着装置で測定 し、Cranston-Inkley 法で計算した結果、3370 m²/ gであった。次に、この粉体を、上記ロータリーキルン に再び入れて、窒素雰囲気下、900℃に昇温した。得 たサンプル1gに"テフロン"0.02gを加え、良く 混合した後、日本分光製油圧プレスで直径2mm、厚さ 1. 5 mmになるように加圧成型して円盤状の電極を得 た。この方法で作成した2枚の電極の間に三菱化成 (株) 製のポリエチレン製セパレーターを入れた後、集

電体に使う白金板2枚で全体を挟み込み、さらに、集電体、ベレット、セバレーターが良く接触するように一番外側から2枚の厚さ5mmで4個のボルト孔を持つテフロン板で挟み込んだ。こうして得たキャパシター電極部を、ビーカー内にある30重量%の硫酸中につけ、電極に付着している空気泡を除いて、電気二重層キャパシターを作った。北斗電工製充放電装置と干野製作所製X-Tレコーダーを使用して、室温下、約160mAの定電流充放電サイクルテストを10回繰り返し、静電気容量を測定した。放電カーブから常法にて求めた静電容量の平均値は、51.1Fであった。

実施例 2

実施例1において、ロータリーキルンで昇温し、1時間保持する温度を800℃とした以外は、実施例1と同様にして実験をした。この結果、得られた粉体の比表面積は、約3600㎡/gとなり、これから作ったキャパシターの静電容量は、50.1Fであった。

実施例 3

実施例2 において、炭素質繊維を浸漬する水溶液中に含 20 まれている水酸化カリウムの量を40gにした以外は、 実施例1と同様にして実験をした結果、キャパシターの 静電容量は、51.0Fであった。

実施例 4

実施例1、2において、ロータリーキルンで昇温し、1 時間保持する温度を550 Cとした以外は、実施例1 と同様にして実験をした。この結果、得られたサンブルの比表面積は、約2650 m²/g となり、これから作ったキャパシターの静電容量は、29.7 Fであった。

実施例 5

50 実施例1において、炭素質繊維の平均直径を9μπとした以外は、実施例1と同様にして実験をした結果、キャバシターの静電容量は14.7Fであった。

実施例 6

実施例1において、炭素質繊維の平均直径を20μmとした以外は、実施例1と同様にして実験をした結果、キャパシターの静電容量は48.7Fであった。